

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PHOTOPOLYMERIZABLE RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP59125723

Publication date: 1984-07-20

Inventor(s): UCHIDA HIROYUKI; others: 01

Applicant(s): MITSUBISHI RAYON KK

Requested Patent: JP59125728

Application Number: JP19830000887 19830107

Priority Number(s):

IPC Classification: G03C1/68; C08F2/44; C08F2/48; C08F291/00; G03F7/10

EC Classification:

Equivalents: JP1742042C, JP4026101B

Abstract

PURPOSE: To improve the adhesive strength of a photopolymerizable resin composition to a metallic surface by adding a very small amount of a specified compound to the composition which is used to form a photoresist for a printed wiring board.

CONSTITUTION: This photopolymerizable resin composition consists of a thermoplastic polymer for a binder, a cross-linkable monomer having an ethylenic unsatd. group in the molecule, a photopolymer initiator, and theophylline. Theophylline is a very effective component for improving the adhesive strength of a photoresist to a metallic plate. The amount of the compound contained in the composition depends on the components of the photoresist, the ratio among the components and the hardness of the photoresist after photosetting, and the preferred amount is 0.001-1wt% so as to produce a significant adhesive effect. More than the upper limit of the compound reduces the sensitivity, and less than the lower limit of the compound is liable to cause throwing during solder plating

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-125728

⑫ Int. Cl. ³	識別記号	序内整理番号	⑬ 公開 昭和59年(1984)7月20日
G 03 C 1/68		7267-2H	
C 08 F 2/44		7102-4J	発明の数 1
2/48		7102-4J	審査請求 未請求
291/00		7167-4J	
G 03 F 7/10		7124-2H	

(全 6 頁)

⑭ 光重合性樹脂組成物

⑮ 特願 昭58-887
 ⑯ 出願 昭58(1983)1月7日
 ⑰ 発明者 内田広幸

大竹市御幸町20番1号三菱レイ
 ョン株式会社内

⑱ 発明者 中内純

大竹市御幸町20番1号三菱レイ
 ョン株式会社内

⑲ 出願人 三菱レイヨン株式会社
 東京都中央区京橋2丁目3番19
 号

⑳ 代理人 弁理士 吉沢敏夫

明細書

1 発明の名称

光重合性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1. (a) バインダー用熱可塑性重合体
- (b) 分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する架橋性单量体
- (c) 光重合開始剤および
- (d) テオフィリン

よりなる光重合性樹脂組成物

3 発明の詳細な説明

本発明は、金属表面への密着が改善された、特にプリント配線板用のフォトレジストの形成に用いられる光重合性樹脂組成物に関する。

フォトレジストを用いたプリント配線板の製造は一般的に次の工程となる。(1)ガラス・エポキシ銅張積層板等の基板にフォトレジストを被覆する。(2)バーンマスクフィルムを通して画像形成できるように活性光線を照射する。(3)適当な現像液でフォトレジストの未硬化部

分を選択的に溶解除去し、銅面を露出させると共にレジストパターンを形成する。(4)露出銅面上に電気銅メッキした後、電気ハンダメッキを行なう。(5)硬化レジストを適当な溶媒で剥離し、銅面を露出させる。(6)ハンダメッキ層をレジストとして露出銅面を適当な溶媒でエッチングし、ハンダコートした部分が配線部となるプリント配線板を得る。

これらの製造工程において、フォトレジストに対する特に重要な要求性能は、フォトレジストがメッキ液等の液体に侵されず、フォトレジストに被覆された基材を十分に保護できることである。特にハイスローハンダメッキ時に生じる硬化レジストの剥離は、硬化レジストと銅面間へのメッキ液の浸み込みとをつて、回路部以外にもハンダがメッキされ、導線間の短絡、導線幅の拡大、導線周辺部の形状の乱れ等の問題を生じていた。

これらの問題は硬化レジストと銅面の密着力の不足によるものでありこのため密着促進剤の

研究開発が行なわれ、米国特許第3,622,334号明細書に記載されるようなベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾールのような複素環式窒素含有化合物を光重合性樹脂組成物に添加すること等が提案されている。

しかしながら、近年の高密度、高精度化によるライン幅の狭い配線を用いたプリント配線板を製造するには上記複素環式窒素含有化合物の添加量を増加しなければ高精度パターンが得られず、このことが新たな問題を引きおこす原因となつてゐる。すなわちベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾールの増加は従来から、フォトレジストのパターン形状確認のため必須な染料を退色したり、フォトレジストの感度を低下させる。一方感度向上のため光重合開始剤の添加量を増すと解像されたパターン断面が逆台形となり、解像度の低下を生じる。また分子量の小さい添加剤の量を増加すると、多くの工程で硬化レジスト層の溶解を促進し、レジスト膜の耐性の低下をきたす点から好ましくない。

または膨潤するものであれば種々のものが使用できる。具体例としては、1,1,1トリクロロエタンを現像液とするフォトレジストの場合、ポリメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体が用いられる。メタクリル酸メチルと共重合するのに使用される单量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル(アクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルの意以下同様)、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブロビル、(メタ)アクリル酸インプロビル、(メタ)アクリル酸ローブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸セーブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブロビル等の(メタ)アクリル酸エステル、ステレンなどがあげられる。

一方、炭酸ナトリウム等のアルカリ希薄溶液を現像液とするフォトレジストの場合は、前記

本発明者らは、上記したような従来からある問題点を克服すべく鋭意検討した結果、光重合性樹脂組成物に、特定の化合物を極めて少量添加することにより、金属面への密着性が改善できるを見い出し本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨とするところは

- バインダー用熱可塑性重合体
- 分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する架橋性单量体
- 光重合開始剤および
- テオ・フィリン

よりなる光重合性樹脂組成物にある。

本発明の光重合性樹脂組成物の特徴は、前記の一般式(1)で示される化合物を含有しているため、フォトレジストと銅板との密着性が優れ、レジスト剥離、メンキもぐり等の現象を全く引き起さず微細パターンのプリント配線板の製造に適している。

本発明の組成物を構成するバインダー用熱可塑性重合体は、使用する現像液に可溶であるか

の(メタ)アクリル酸エステルまたはステレン等とアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のカルボン酸との共重合体があげられる。

本発明のバインダー用熱可塑性樹脂は、使用目的によつて分子量、共重合体の組成を一概に決められないが、分子量の範囲としては現像または皮膜特性の点から20,000~200,000がよい。

本発明の組成物を構成する分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する架橋性单量体としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、ベンタエリスリトールジアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールブロバントリアクリレート等のポリエステルアクリレートやエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等があげられ、これらは1種またはそれ以上併用して、組成物中25~50重量%の範囲で使用される。架橋性

单量体の使用量が25重量%未満では硬化皮膜の強度が十分でなく、また50重量%をこえるとフォトレジストが軟くなりすぎてコールドフローを起しやすい。

本発明の組成物を構成する光重合開始剤は公知の例えは、ベンゾフェノン、シヒラーゼクトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、チオキサントン類、ベンゾイソアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケタール類等があげられ、これらは1種または2種以上を併用できる。組成物中の光重合開始剤の使用量はコスト、バターンの仕上り具合あるいは解像度の点から0.5~5重量%である。また本発明において使用するテオフタリンは、フォトレジストの金属板への密着性を改良するための極めて有効な成分である。この化合物の組成物への添加量は、フォトレジストの組成成分と組成比、および光硬化後のフォトレジストの硬さによって一概に決められないが、有効な密着

フォトレジストとしてそれを金属面にラミネートしたものとして用いられる。フォトレジスト層の厚みは用途によつて異なるが、乾燥後の厚みで5~100μm程度である。

液状レジストとした時の保護フィルムとしてはポリエチレン、ポリプロピレンのようなく不活性なポリオレフインフィルムが好ましく用いられる。ドライフィルムフォトレジストはポリエステルの支持フィルム上に光重合性樹脂組成物を塗布し、乾燥後、ポリオレフインの保護フィルムを積層して作られる。

次にアートワークと呼ばれるネガまたはポジマスクバターンフィルムを通して活性光線を照射する。活性光線としてはカーボンアーチ灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。露光量は一概に決められないが300mJ/cm²、好ましくは50~200mJ/cm²である。活性光線露光後、適当な現像液を用いて未露光部分を洗浄除去することにより硬化部分のレジスト

効果を得るための量は組成物中0.001~1重量%、好ましくは0.01~0.5重量%の範囲である。多すぎると感度が低下し、少なすぎるとハングメツキ等にメツキもぐりを起しやすい。

本発明の組成物は、希釈剤の不存在下で使用可であるが、ベース樹脂を溶解させ、かつ沸点のあまり高くない溶剤、例えばメチルエチルケトン、メチレンクロリド、塩化メチレン/メチルアルコール混合物、またはイソブロビルアルコール等を併用した方が好ましい結果を与える。溶剤の使用量は組成物に対して200重量%以下、好ましくは100~200重量%である。

本発明の組成物は、必要に応じて可塑剤、熱重合抑制剤、充填剤等を添加することもできる。

以上のべたような成分組成からなる本発明の光重合性樹脂組成物は、金属面、例えば銅、ニッケル、クロム好ましくは銅の上にラミネートして用いられる。使用法としては液状のレジストとして金属面に塗布し、乾燥後、保護フィルムを被覆して用いるか、またはドライフィルム

バターンを得る。

現像液は、安全で安定である必要がある。しかし特に重要な点は現像の操作性、すなわちフォトレジストの硬化部と未硬化部の溶解速度差が極めて大きく、未硬化部の溶解速度が適度に速いような溶媒を現像液として選択することである。一般溶剤現像型のフォトレジストでは、1,1,1,トリクロロエタン、アルカリ現像型のフォトレジストでは炭酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましく用いられる。

現像の方法は、デップ方式、パドル方式、スプレー方式等があるが、高圧スプレー方式が解像度向上には最も適している。

現像後に行なわれる電気銅メツキは、硫酸銅メツキ、ビロリン酸銅メツキが用いられ、ハングメツキにはハイスローハングメツキが多く用いられている。

本発明の光重合性樹脂組成物は、金属積層板の配線加工、特にプリント配線板に使用される銅張り積層板の配線加工に対して、極めてすぐ

れたレジスト性能を有するため、高精度、高密度化が要求される配線加工に適したものである。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、実施例中の部は裏面部を表わす。

実施例1～6、比較例1

ガラス・エポキシ樹脂接着板上に、下記の組成からなる感光性樹脂組成物

ポリメタクリル酸メチル 100部

(分子量(M_N) = 60,000)

トリメチロールプロパントリアクリレート 50部

ポリエチレングリコールジアクリレート 10部

ベンジルジメチルケタール 1部

ハイドロキノン 0.05部

マカライトグリーン 0.1部

メチルエチルケトン 150部

テオフタリン 变更量

をドクターナイフで塗布し、乾燥してメチルエチルケトンを放散させてフォトレジストの厚みを50μmとした。この上に25μm厚のポリエチレン製フィルムを保護膜として被覆し、さ

水洗洗浄を約1分間行なつた後、約1.5%の硫酸水溶液浴に1分間浸漬し、再びスプレー水洗を1分間行なつた。

次いでビロリン酸銅メツキ浴(PH = 8.2～8.4、温度50±2°C)に入れて45分間2.7A/dm²でメツキを行なつた。

メツキ終了後、直ちに水洗し、1.5%磷酸水溶液浴に浸漬し、次いで下記の組成

鈴	15.9 (ハンダメツキ液1kg当り量)
鉛	10.9 ()
遊離硼フッ酸	400g ()
遊離硼酸	21.6g ()
ペブトン	5.2g ()

を有するハイストローハンダメツキ浴中で、室温にて1.5A/dm²でハンダメツキを行なつた。メツキ終了後水洗を行ない乾燥した。メツキ製品のもぐり現像を観察するため、試料を切り出し、レジスト断面を光学顕微鏡で観察した。結果を表1に示す。

さらにこの上にアートワークを密着して超高圧水銀灯で露光した。アートワークは50μm, 60μm, 80μm, 100μmのラインアンドスペイスマスクを用いた。露光に使用した超高圧水銀灯はウシオ電機(株)製、USH-1020で80mJ/cm²照射した。この際の露光強度は、ウシオ電機(株)製紫外線強度計UIT-100FC受光器UVD-365Pを取付けて測定し2mW/cm²一定とした。

露光後20分間放置して、保護フィルムを剥離し、1,1,1-トリクロロエタンを入れたデュポン社製デュポン“C”プロセッサー中に現像した。温度は18～20°Cに保ち、通過速度は200cm/分で、スプレー圧力は1.4kg/cm²FC調節した。

次いで現像処理したものを中性洗剤水溶液中で室温で約1分間浸漬し、脱脂後、オーバーフロータンクでスプレー水洗を約1分間行ない、次いで約20重量%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液中に1分間浸漬した。引続き再びスプレー

比較例2～8

添加剤テオフタリンをベンゾトリアゾールに変えかつその使用量および露光量を表1に示すようにした以外は実施例1と同様な方法をくり返してメツキを行ないその性能を評価した。得られた結果を表1に示す。

表 1

	感 加 剤 (部)	バターン化 必殺露光 量($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	メフキ板のレジストの状態				染料によるバターン 判別
			50 μm	60 μm	80 μm	100 μm	
比較例 1	テオフィリン チオカルボゲン 0.1	80	レジスト 剥離	レジスト 剥離	レジスト 剥離	レジスト 剥離	良好
実施例 1	0.01	·	良好	良好	良好	良好	·
· 2	0.05	·	·	·	·	·	·
· 3	0.1	·	·	·	·	·	·
· 4	0.5	·	·	·	·	·	·
· 5	1.0	·	·	·	·	·	·
· 6	5.0	·	露光不足 現像不可	露光不足 現像不可	·	·	退色により困難
比較例 2	ベンゾトリアゾール 0.01	·	レジスト 剥離	レジスト 剝離	メフキ もぐり	メフキ もぐり	良好
· 3	0.1	·	·	メフキ もぐり	良好	良好	·
· 4	1.0	·	露光不足 現像不可	露光不足 現像不可	·	·	退色により困難
· 5	5.0	·	·	·	露光不足 現像不可	露光不足 現像不可	·
· 6	0.1	100	レジスト 剥離	レジスト 剝離	メフキ もぐり	良好	良好
· 7	1.0	180	·	メフキ もぐり	良好	·	·
· 8	5.0	270	露光不足 現像不可	露光不足 現像不可	·	·	退色により困難

手 続 補 正 書 (自発)

昭和58年5月2日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

特願昭58-887号

2. 発明の名称

光重合性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

(603)三菱レイヨン株式会社

取締役社長 金 涩 順 三

4. 代 理 人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

三菱レイヨン株式会社 内

(6949) 弁理士 吉 沢 敏 夫

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

明細書「特許請求の範囲」の
明細書「発明の詳細な説明」の
58.5.4

7. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の如く補正する。
 (2) 明細書第5頁第2行～10行記載の「本発明者らは、……よりなる光重合性樹脂組成物にある。」を「本発明者らは、上記したような従来からある問題点を克服すべき試験検討した結果、光重合性樹脂組成物に、特定の化合物を樹めて少く添加することにより、金属面への接着性が改善できることを見い出し本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨とするところは、
 (a) バインダー用熱可塑性樹脂
 (b) 分子中に少なくとも1個のエチレン性不
 溶性基を有する架橋性单体
 (c) 光重合開始剤および
 (d) テオフィリン
 よりなる光重合性樹脂組成物にある。」に補
 正する。
 (3) 明細書第5頁第2行～10行記載の「(メ
 タ)アクリル酸メチル(……)、(メタ)ア
 クリル酸エチル、」を「アクリル酸メチル、

(メタ)アクリル酸エチル(アクリル酸エチルまたはメタクリル酸エチルのは、以下同様)、」に補正する。

- (4) 明細書第2頁第6行～7行記載の「シヒラーズケトン」を「ミヒラーズケトン」に補正する。
- (5) 明細書第2頁第10行～11行記載の「ベンジルジメチルケタール」を「ベンジルケタール」に補正する。
- (6) 明細書第11頁第14行目記載の「マカライトグリーン」を「マラカイトグリーン」に補正する。
- (7) 明細書第13頁表1の比較例1添加剤(B)の欄「テオフィリン0.1」を「テオフィリン0」に補正する。

特許請求の範囲

- (a) バインダー用熱可塑性樹合体
- (b) 分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する環状性单体
- (c) 光重合開始剤および
- (d) テオフィリンよりなる光重合性樹脂組成物